

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-79408

(P 2 0 0 1 - 7 9 4 0 8 A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード	(参考)
B01J 23/88		B01J 23/88	Z 4G069	
37/00		37/00	F 4H006	
C07C 51/235		C07C 51/235	4H039	
57/055		57/055	A	
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号	特願平11-262822	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成11年9月17日 (1999.9.17)	(72) 発明者	大石 淳三 山口県厚狭郡山陽町大字郡1325
		(72) 発明者	仙誉 雅浩 山口県厚狭郡山陽町大字郡1329-1
		(72) 発明者	瀬尾 純将 山口県厚狭郡山陽町大字郡2959-1
		(72) 発明者	梶 秀樹 群馬県佐波郡玉村町板井908-48
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 触 媒

(57) 【要約】

【課題】 高活性でかつ機械的強度の大きい触媒を提供すること。

【解決手段】 モリブデン、バナジウム、銅、アンチモンを必須成分として含有する触媒であって、触媒活性成分の調製時にアンチモンの原料源として酢酸アンチモンを用いて調製された触媒。

【特許請求の範囲】

$$\text{Mo}, \text{V}, \text{W}, \text{Cu}, \text{Sb}, \text{X}, \text{Y}, \text{Z}, \text{O}_h \quad (1)$$

(式中、Mo、V、W、Cu、SbおよびOはそれぞれ、モリブデン、バナジウム、タングステン、銅、アンチモンおよび酸素を示し、Xはアルカリ金属、およびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Yはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Zはニオブ、セリウム、すず、クロム、マンガン、鉄、コバルト、サマリウム、ゲルマニウム、チタンおよび砒素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素をそれぞれ示す。またa、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比を表し、モリブデン原子12に対して、aは $0 < a \leq 10$ 、bは $0 \leq b \leq 10$ 、cは $0 < c \leq 6$ 、dは $0 < d \leq 10$ 、eは $0 \leq e \leq 0.5$ 、fは $0 \leq f \leq 1$ 、gは $0 \leq g < 6$ を表す。また、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。)で示される組成であって、触媒活性成分の調製時にアンチモンの原料源として酢酸アンチモンを用い調製されたことを特徴とする触媒。

【請求項2】(a)触媒成分元素を含有する水溶液またはこれらを含有する化合物の水分散体を乾燥し、触媒活性成分を調製する工程

(b)工程(a)で得られた触媒活性成分を焼成する工程

(c)工程(b)で得られた焼成粉体(予備焼成果粒)を必要によりバインダー及び強度向上材と共に担体に被覆する工程を含む請求項1記載の触媒を用いて得られた被覆触媒。

【請求項3】アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してアクリル酸を製造する工程に使用する請求項1又は2記載の触媒。

【請求項4】工程(c)において担体と被覆される焼成粉体の割合が焼成粉体/(焼成粉体+担体)=15~50重量%である請求項2又は3記載の触媒。

【請求項5】触媒活性成分が、触媒成分元素を含有する水溶液またはこれらの元素の化合物の水分散体を噴霧乾燥して得られたものである請求項1~4のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項6】工程(c)において強度向上材としてセラミック繊維を用いて得られたものである請求項2~5のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項7】工程(c)においてバインダーとして結晶性セルロースを用いて得られたものである請求項2~6のいずれか1項に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

$$\text{Mo}, \text{V}, \text{W}, \text{Cu}, \text{Sb}, \text{X}, \text{Y}, \text{Z}, \text{O}_h \quad (1)$$

(式中、Mo、V、W、Cu、SbおよびOはそれぞれ、モリブデン、バナジウム、タングステン、銅、アンチモンおよび酸素を示し、Xはアルカリ金属、およびタ

【請求項1】触媒活性成分が式(1)

$$\text{【0001】}$$

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な触媒に関する。更に詳しくは、アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してアクリル酸を製造するのに適した触媒に関する。

$$\text{【0002】}$$

【従来の技術】不飽和アルデヒドを気相接触酸化して不飽和酸を製造するための触媒としては、触媒活性成分を打錠成型した触媒、成型助剤と共に球状やリング状に成型した触媒、バインダーと共に不活性担体に担持した被覆触媒等が知られている。このうち被覆触媒の製造方法としては、特開昭51-11709には活性成分と担体とを回転ドラムまたはジャーに入れローリングさせながら被覆する方法が、特開昭52-153889には予備焼成した活性成分を水懸濁液にしてこれを担体に噴霧するか又は活性成分を激しく運動している担体にまぶして被覆する方法が、特開昭64-85139には各種造粒機を用いて製造する方法がそれぞれ開示されている。

$$\text{【0003】}$$

【発明が解決しようとする課題】工業的プラントでは触媒は反応管の上部から充填する。反応管の長さは5mにも及ぶため機械的強度の小さい被覆触媒を充填すると、触媒活性成分が剥離、粉化するため反応時反応管中の異常な圧力上昇を招くという問題点があった。従って、触媒の性能として機械的強度の高い(例えば摩損度の小さい)ことが求められている。また、近年アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する製造条件においては、触媒容積当たりのアクロレインの供給量を増やす方向(高負荷反応条件)にある。アクロレインの酸化反応は発熱反応であり、原料供給量の増大により生じるホットスポットはモリブデンを中心に触媒成分の飛散を引き起こす傾向が見られる。このため、反応管の差圧が、反応の時間経過と共に大きくなり、反応成績(アクロレイン転化率やアクリル酸収率)の低下や長期運転が不可能になるという欠点があった。従って、触媒の活性を高め、低い反応温度で運転できる触媒が求められている。

$$\text{【0004】}$$

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これら問題点を解決するため鋭意検討を行い、特定の原料を用いて得られる触媒が、アクロレイン酸化反応活性が高く、かつ機械的強度の高いものであることを見だし本発明を完成させた。すなわち、本発明は、

$$\text{【0005】(1)触媒活性成分が式(1)}$$

リウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Yはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも

一種の元素を、Zはニオブ、セリウム、すず、クロム、マンガン、鉄、コバルト、サマリウム、ゲルマニウム、チタンおよび砒素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素をそれぞれ示す。またa、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比を表し、モリブデン原子12に対して、aは $0 < a \leq 10$ 、bは $0 \leq b \leq 10$ 、cは $0 < c \leq 6$ 、dは $0 < d \leq 10$ 、eは $0 \leq e \leq 0.5$ 、fは $0 \leq f \leq 1$ 、gは $0 \leq g < 6$ を表す。また、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。)で示される組成であって、触媒活性成分の調製時にアンチモンを原料源として酢酸アンチモンを用い調製されたことを特徴とする触媒、

(2) (a) 触媒成分元素を含有する水溶液またはこれらを含有する化合物の水分散体を乾燥し、触媒活性成分を調製する工程

(b) 工程(a)で得られた触媒活性成分を焼成する工程

(c) 工程(b)で得られた焼成粉体(予備焼成果粒)を必要によりバインダー及び強度向上材と共に担体に被覆する工程を含む上記(1)記載の触媒を用いて得られた被覆触媒、(3)アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してアクリル酸を製造する工程に使用する上記(1)又は(2)記載の触媒、(4)工程(c)において担体と被覆される焼成粉体の割合が焼成粉体/(焼成粉体+担体)=15~50重量%である上記(2)又は(3)記載の触媒、(5)触媒活性成分が、触媒成分元素を含有する水溶液またはこれらの元素の化合物の水分散体を噴霧乾燥して得られたものである上記(1)~(4)のいずれか1項に記載の触媒、(6)工程(c)において強度向上材としてセラミック繊維を用いて得られたものである上記(2)~(5)のいずれか1項に記載の触媒、(7)工程(c)においてバインダーとして結晶性セルロースを用いて得られたものである上記

(2)~(6)のいずれか1項に記載の触媒に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の触媒における触媒活性成分は、より好ましくは、式(1)において、aは $2 \leq a \leq 5$ 、bは $0.2 \leq b \leq 2$ 、cは $0.2 \leq c \leq 4$ 、dは $0.3 \leq d \leq 4$ 、eは $0 \leq e \leq 0.2$ 、fは $0 \leq f \leq 0.5$ 、gは $0 \leq g \leq 3$ である。

【0007】上記工程(a)においては、式(1)で示した化合物に含まれる各元素(以下活性成分という)またはそれらの化合物を含有する水溶液(または水分散液)を乾燥して触媒活性成分を得る。本発明において用いるSbを除く活性成分を含有する化合物の種類としては、焼成により酸化物となりうる化合物であれば特に限定されない。用いる化合物の具体例としては、Sbを除く活性成分の塩化物、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、酸化物等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。本発明に

においてはアンチモンを含有する化合物として、酢酸アンチモンを使用する。本発明者らが、先に出願した特開平8-299797ではアンチモンを含有する化合物としては好ましくは化学処理しない三酸化アンチモンを使用することで高活性でかつ機械的強度の大きい触媒を得ることが可能となったが、本発明者らの検討によると酢酸アンチモンを使用することで更に機械強度の大きい、高活性な触媒が再現性良く得られることが判明した。

【0008】本発明においては、まず上記した活性成分またはそれらの化合物の水溶液または水分散体を調製する。以下特に断りのないかぎりこれらの水溶液または水分散体をスラリー溶液という。スラリー溶液は、各活性成分の化合物と水とを均一に混合して得ることができる。本発明においては、スラリー溶液が水溶液であるのが特に好ましい。スラリー溶液における各活性成分の化合物の使用割合は、各活性成分の原子比が上記した範囲であれば特に制限はない。水の使用量は、用いる化合物の全量を完全に溶解できる(または均一に混合できる)量であれば特に制限はないが、下記する乾燥工程の方法や温度等を勘案して適宜決定され、化合物の合計重量100重量部に対して通常200~2000重量部である。水の量が少な過ぎると化合物を完全に溶解(または均一に混合)できない。また、水の量が多過ぎると乾燥工程のエネルギーコストの問題や完全に乾燥できないという問題が生じる。

【0009】次いで上記で得られたスラリー溶液を乾燥する。乾燥方法は、スラリー溶液が完全に乾燥できる方法であれば特に制限はないが、例えばドラム乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥等が挙げられる。これらのうち本発明においては、スラリー溶液状態から短時間に粉末状態に乾燥することができる噴霧乾燥が好ましい。この場合の乾燥温度はスラリー溶液の濃度、送液速度等によって異なるが概ね乾燥機の出口における温度が85~130℃である。また、この際得られる乾燥粉体の平均粒径が20~100μmとなるよう乾燥するのが好ましい。

【0010】次いで上記で得られた乾燥粉体を焼成する。焼成は、下記で述べる成型工程前に行う予備焼成と成型後に行う後焼成の2段階に分けて行うのが好ましい。また、焼成は公知の方法で可能で特に制限はない。本発明における予備焼成の温度は通常250~500℃、好ましくは300~450℃、予備焼成の時間は通常1~15時間、好ましくは3~6時間である。このような予備焼成工程は、出来上がった触媒を反応管に充填する際、触媒活性成分の粉化や剥離を防ぎ、摩損度の小さい触媒が得られ有効である。

【0011】本発明の触媒は、上記予備焼成後の顆粒(以下特に断りのない限りこれを予備焼成顆粒という)をそのままあるいは必要により粉砕した後、成型して得ることができる。成型方法に特に制限はなく、必要によりバインダーと混合した予備焼成顆粒を(A)打錠成型

THIS PAGE BLANK (USPTO)

する方法、(B) シリカゲル、珪藻土、アルミナ粉末等の成型助剤と混合し球状やリング状に押出成型する方法、(C) 球状担体上に被覆担持成型する方法等が挙げられるが、(C) の工程を経た後に後焼成を行う被覆触媒が好ましい。

【0012】以下、本発明の触媒の好ましい態様である被覆触媒につき詳述する。被覆工程は以下に述べる転動造粒法が好ましい。この方法は、例えば固定容器内の底部に、平らなあるいは凹凸のある円盤を有する装置中で、円盤を高速で回転することにより、容器内の担体を自転運動と公転運動の繰返しにより激しく攪拌させ、ここにバインダーと予備焼成顆粒並びに必要により成型助剤及び強度向上材の混合物を添加することにより該混合物を担体に被覆する方法である。バインダーは、①前記混合物に予め混合しておく、②混合物を固定容器内に添加すると同時に添加、③混合物を添加した後に添加、④混合物を添加する前に添加、⑤混合物とバインダーをそれぞれ分割し、⑥～⑧を適宜組み合わせる等の方法が任意に採用しうる。このうち⑥においては、例えば混合物の固定容器壁への付着、混合物同士の凝集がなく担体上に所定量が担持されるようオートフィーダー等を用いて添加速度を調節して行うのが好ましい。

【0013】担体の用いる具体例としては、炭化珪素、アルミナ、ムライト、アラバダム等の直径2.5～10mmの球形担体等が挙げられる。これら担体のうち気孔率が30～50%、吸水率が10～30%の担体を用いるのが好ましい。担体と被覆される粉体の割合は通常、予備焼成粉体/(予備焼成粉体+担体)=10～75重量%、好ましくは15～50重量%となる量使用する。被覆される粉体の割合が多い場合、本発明の被覆触媒の反応活性は大きくなるが、機械的強度が小さくなる(磨損度は大きくなる)傾向がある。逆に、被覆される粉体の割合が少ない場合、機械的強度は大きい(磨損度は小さい)が、反応活性は小さくなる傾向がある。

【0014】本発明においては、予備焼成粉体(予備焼成顆粒を粉体状に粉碎したもの)を担体に被覆する際に好ましくはバインダーを用いる。用いるバインダーの具体例としては、水やエタノール、多価アルコール、高分子系バインダーのポリビニールアルコール、結晶性セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース類、無機系バインダーのシリカゾル水溶液等が挙げられるが、セルロース類及びエチレングリコール等のジオールやグリセリン等のトリオール等が好ましく、特にセルロース類及びグリセリンの濃度5重量%以上の水溶液が好ましい。また、セルロース類の中では結晶性

セルロースが特に好ましい。セルロース類、グリセリン水溶液を適量使用することにより成型性が良好となり、機械的強度の高い、高活性な高性能な触媒が得られる。これらバインダーの使用量は、予備焼成粉体100重量部に対して通常2～60重量部であるが、セルロース類の場合好ましくは2～10重量部、より好ましくは3～6重量部、又、グリセリン水溶液の場合は10～30重量部である。

【0015】本発明においては、更に必要によりシリカゲル、珪藻土、アルミナ粉末等の成型助剤、を用いてもよい。成型助剤の使用量は、予備焼成粉体100重量部に対して通常5～60重量部である。

【0016】また、更に必要によりセラミックス繊維、ウイスキー等の無機繊維を強度向上材として用いる事は、触媒の機械的強度の向上に有用である。しかし、チタン酸カリウムウイスキーや塩基性炭酸マグネシウムウイスキーの様な触媒成分と反応する繊維は、好ましくなく、セラミック繊維が特に好ましい。これら繊維の使用量は、予備焼成粉体100重量部に対して通常1～30重量部である。上記成型助剤及び強度向上材は、通常予備焼成粉体と混合して用いられる。このようにして予備焼成粉体を担体に被覆するが、この際得られる被覆品は通常直径が3～15mmである。

【0017】次いで、このようにして得られた被覆品を後焼成して目的の被覆触媒を得ることができる。この場合の焼成温度は通常250～500℃、好ましくは300～450℃、焼成時間は1～50時間である。尚、打錠その他、被覆成型以外の成型方法を採用した場合の後焼成は、通常250～500℃で1～50時間程度の条件下で行う。こうして得られた本発明の触媒、殊に被覆触媒は、好ましくは不飽和アルデヒドを原料にし、不飽和酸を製造する工程に使用されるが、アクロレインを原料にし、アクリル酸を製造する工程に好ましく使用される。

【0018】

【発明の効果】本発明により得られる触媒の機械的強度は大きく、充填時の剥離、粉化も少なく、しかもアクリル酸選択率が高いために高負荷条件の反応に使用することができるため工業的価値が極めて大きい。

【0019】

【実施例】以下、実施例、比較例により本発明を更に詳細に説明する。尚、本発明はその主旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。また、実施例、比較例中の部は重量部を意味し、また、アクロレイン転化率、アクリル酸選択率、アクリル酸収率は下式(2)～(4)のように定義する。

$$\text{アクロレイン転化率(モル\%)} = 100 \times (\text{反応したアクロレインのモル数}) / (\text{供給したアクロレインのモル数}) \quad (2)$$

$$\text{アクリル酸選択率(モル\%)} = 100 \times (\text{生成したアクリル酸モル数}) / (\text{転化したアクロレインモル数}) \quad (3)$$

THIS PAGE BLANK (USPTO)

$$\text{アクリル酸収率 (モル\%)} = 100 \times (\text{生成したアクリル酸モル数}) / (\text{供給したアクロレインモル数}) \quad (4)$$

【0020】摩損度は、荳垣医理化学工業製錠剤摩損度試験機で測定した。その測定は、触媒を25rpmで、10分間回転させた後、2.36mmの標準ふるいである

い、同ふるい上の触媒重量を測定し、式(5)で求めた。

$$\text{摩損度 (wt\%)} = 100 \times (\text{サンプル重量} - 2.36\text{mmふるい上の残サンプル重量}) / \text{サンプル重量} \quad (5)$$

【0021】実施例1

10 攪拌モーターを備えた調合槽(A)に95℃の脱イオン水600部とタングステン酸アンモニウム16.26部を加え、攪拌する。次に、メタバナジン酸アンモニウム18.22部、モリブデン酸アンモニウム110部を溶解する。次に、酢酸アンチモン7.75部を加える。脱イオン水96部の入った調合槽(B)に硫酸銅15.56部を溶解し、その溶液を調合槽(A)に加えスラリー溶液を得た。噴霧乾燥機の出口温度が約100℃になるように送液量を調整して上記で得られたスラリー溶液を乾燥した。このようにして得られた顆粒を炉の温度を室温より毎時約60℃で昇温させ、390℃で約5時間焼成(予備焼成)した。次いでこの予備焼成顆粒をボールミルで粉碎し、粉体(以下これを予備焼成粉体という)を得た。転動造粒機を用いて、気孔率40%、吸水率19.8%、直径4mmのアランダム担体36部にグリセ

リンの20重量%水溶液2.4部を振りかけながら上記で得られた12部の予備焼成粉体を担持させた。得られた成型品を炉の温度を室温より毎時約70℃で昇温させ、390℃で5時間焼成し本発明の被覆を得た。このようにして得られた触媒の酸素を除く活性成分の元素比は、

$\text{Mo}_{0.1} : \text{V}_{0.1} : \text{W}_{1.1} : \text{Cu}_{1.1} : \text{Sb}_{0.1}$

であった。また、この触媒の摩損度は、0.1wt%以下であった。

【0022】このようにして得られた触媒30mlを内径21.4mmの反応管に充填し、モリブデン-ビスマス系触媒を用いてプロピレンを気相接触酸化して得られたガスに酸素と窒素を追加した下記の組成ガスを導入し、SV(空間速度;単位時間当たりの原料ガスの流量/充填した触媒の見かけ容積)を1800/hrで反応を行った。

アクロレイン	5.5vol%
未反応プロピレン+その他有機化合物	1.3vol%
酸素	7.4vol%
スチーム	27.0vol%
窒素含有不活性ガス	58.8vol%

反応結果は、反応浴温度が245℃でアクロレイン転化率=99.2%、アクリル酸選択率=98.7%、アクリル酸収率=97.9%であった。

【0023】比較例1

実施例1の酢酸アンチモン7.75部の代わりに三酸化アンチモン3.78部を使用した他は、実施例1と同様にして被覆触媒を得た。このようにして得られた触媒の酸素を除く活性成分の元素比は、

$\text{Mo}_{0.1} : \text{V}_{0.1} : \text{W}_{1.1} : \text{Cu}_{1.1} : \text{Sb}_{0.1}$

であった。この触媒の摩損度は、0.3wt%であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果は、反応浴温度が250℃でアクリル酸転化率=99.1%、アクリル酸選択率=98.5%、アクリル酸収率=97.6%であった。

【0024】実施例2

実施例1で得られた予備焼成粉体23.1部を気孔率34%、吸水率17%、直径3.5mmのアランダム担体25部にグリセリンの20重量%水溶液3.1部を振りかけながら担持した。得られた成型品を炉の温度を室温より毎時約70℃で昇温させ、390℃で5時間焼成し本発明の被覆を得た。このようにして得られた触媒の酸素を除く活性成分の元素比は、

$\text{Mo}_{0.1} : \text{V}_{0.1} : \text{W}_{1.1} : \text{Cu}_{1.1} : \text{Sb}_{0.1}$

であった。この触媒の摩損度は、0.4wt%であった。

【0025】比較例2

実施例1の酢酸アンチモン7.75部の代わりに三酸化アンチモン3.78部を使用して得た予備焼成粉体23.1部を直径3.5mmのアランダム担体25部にグリセリンの20重量%水溶液3.1部を振りかけながら担持した。得られた成型品を炉の温度を室温より毎時約70℃で昇温させ、390℃で5時間焼成し被覆触媒を得た。このようにして得られた触媒の酸素を除く活性成分の元素比は、

$\text{Mo}_{0.1} : \text{V}_{0.1} : \text{W}_{1.1} : \text{Cu}_{1.1} : \text{Sb}_{0.1}$

であった。この触媒の摩損度は、2.5wt%であった。

【0026】実施例3

実施例1で得られた予備焼成粉体15.4部と結晶性セルロース0.77部を均一に混合した。直径3.5mmのアランダム担体36部にグリセリンの20重量%水溶液2.6部を振りかけながら上記混合粉体を担持した。得られた成型品を炉の温度を室温より毎時約70℃で昇温させ、390℃で5時間焼成し本発明の被覆触媒を得

た。得られた触媒の摩損度は、0.2wt%であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果は、反応浴温度が235℃でアクロレイン転化率=98.6%、アクリル酸選択率=98.9%、アクリル酸収率=97.5%であった。

【0027】実施例4

攪拌モーターを備えた調合槽(A)に95℃の脱イオン水600部とタングステン酸アンモニウム16.26部を加え、攪拌する。次に、メタバナジン酸アンモニウム18.22部、モリブデン酸アンモニウム110部を溶解する。次に、酢酸アンチモン7.75部を加える。脱イオン水96部の入った調合槽(B)に硫酸銅23.33部と硝酸カリウム1.05部を溶解し、その溶液を調合槽(A)に加えスラリー溶液を得た。噴霧乾燥機の出口温度が約100℃になるように送液量を調整して上記で得られたスラリー溶液を乾燥し、乾燥果粒を得た。このようにして得られた顆粒を炉の温度を室温より毎時約60℃で昇温させ、390℃で約5時間焼成し予備焼成顆粒を得た。この予備焼成顆粒をボールミルで粉砕し、得られた予備焼成粉体12部と結晶性セルロース0.77部を均一に混合した。直径4mmのアランダム担体36部にグリセリンの20重量%水溶液2.6部を振りかけながら上記混合粉体を担持した。得られた成型品を炉の温度を室温より毎時約70℃で昇温させ、390℃で5時間焼成し本発明の被覆触媒を得た。このようにして得られた触媒の酸素を除く活性成分の元素比は、

$Mo_{1.2}, V, W_{1.2}, Cu_{1.1}, Sb_{0.1}, K_{0.2}$ であった。得られた触媒の摩損度は、0.1wt%以下であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果は、反応浴温度が240℃でアクロレイン転化率=98.6%、アクリル酸選択率=98.4%、アクリル酸収率=97.0%であった。

【0028】実施例5

結晶セルロースを用いない他は実施例3と同様にして本発明の被覆触媒を得た。このようにして得られた触媒の酸素を除く活性成分の元素比は、

$Mo_{1.2}, V, W_{1.2}, Cu_{1.1}, Sb_{0.1}, K_{0.2}$ であった。得られた触媒の摩損度は、0.1wt%以下であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果は、反応浴温度が245℃でアクロレイン転化率=98.5%、アクリル酸選択率=98.1%、アクリル酸収率=96.5%であった。

【0029】実施例6

硝酸カリウム1.06部に代えて硝酸マグネシウム3.99部を用いた他は、実施例3と同様にして本発明の被覆触媒を得た。このようにして得られた触媒の酸素を除く活性成分の元素比は、

$Mo_{1.2}, V, W_{1.2}, Cu_{1.1}, Sb_{0.1}, Mg_{0.1}$ であった。得られた触媒の摩損度は、0.1wt%以下であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同

様に反応に供した。反応結果は、反応浴温度が245℃でアクロレイン転化率=98.7%、アクリル酸選択率=98.0%、アクリル酸収率=96.7%であった。

【0030】実施例7

攪拌モーターを備えた調合槽(A)に95℃の脱イオン水600部とタングステン酸アンモニウム16.26部を加え、攪拌する。次に、メタバナジン酸アンモニウム18.22部、モリブデン酸アンモニウム110部を溶解する。次に、酢酸アンチモン粉末7.75部を加え、20分後に酸化ニオブ2.07部を加える。脱イオン水96部の入った調合槽(B)に硝酸銅15.05部を溶解し、その溶液を調合槽(A)に加えスラリー溶液を得た。噴霧乾燥機の出口温度が約100℃になるように送液量を調整して上記で得られたスラリー溶液を乾燥し、乾燥顆粒を得た。このようにして得られた顆粒を炉の温度を室温より毎時約60℃で昇温させ、370℃で約5時間焼成し予備焼成顆粒を得た。この予備焼成顆粒をボールミルで粉砕し、得られた予備焼成粉体12部と結晶性セルロース0.77部を均一に混合した。直径4mmのアランダム担体36部にグリセリンの6重量%水溶液2.7部を振りかけながら上記混合粉体を担持した。得られた成型品を炉の温度を室温より毎時約70℃で昇温させ、390℃で5時間焼成し本発明の被覆触媒を得た。このようにして得られた触媒の酸素を除く活性成分の元素比は、

$Mo_{1.2}, V, W_{1.2}, Cu_{1.1}, Sb_{0.1}, Nb_{0.1}$ 得られた触媒の摩損度は、0.1wt%以下であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果は、反応浴温度が243℃でアクロレイン転化率=99.0%、アクリル酸選択率=98.4%、アクリル酸収率=97.4%であった。

【0031】実施例8

攪拌モーターを備えた調合槽(A)に95℃の脱イオン水600部とタングステン酸アンモニウム16.26部を加え、攪拌する。次に、メタバナジン酸アンモニウム18.22部、モリブデン酸アンモニウム110部を溶解する。次に、酢酸アンチモン7.75部を加える。脱イオン水96部の入った調合槽(B)に硫酸銅15.56部と硝酸カリウム0.52部と硝酸第二鉄4.19部を溶解し、その溶液を調合槽(A)に加えスラリー溶液を得た。噴霧乾燥機の出口温度が約100℃になるように送液量を調整して上記で得られたスラリー溶液を乾燥し、乾燥顆粒を得た。このようにして得られた顆粒を炉の温度を室温より毎時約60℃で昇温させ、370℃で約5時間焼成し予備焼成顆粒を得た。この予備焼成顆粒をボールミルで粉砕し、得られた予備焼成粉体12部と結晶性セルロース0.77部を均一に混合した。直径4mmのアランダム担体36部にグリセリンの20重量%水溶液2.6部を振りかけながら上記混合粉体を担持した。得られた成型品を炉の温度を室温より毎時約70℃

で昇温させ、390℃で5時間焼成し本発明の被覆触媒を得た。このようにして得られた触媒の酸素を除く活性成分の元素比は、

Mo_{0.1}, V_{0.1}, W_{0.1}, Cu_{0.1}, Sb_{0.1}, K_{0.1}, Fe_{0.1}

得られた触媒の摩損度は、0.1wt%以下であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果は、反応浴温度が243℃でアクロレイン転化率=98.7%、アクリル酸選択率=98.7%、アクリル酸収率=97.4%であった。

【0032】実施例9

実施例1で得られた予備焼成粉体18部と平均繊維長1

00μm、平均繊維径2.0μmのシリカアルミナ繊維0.9部、メチルセルロース0.54部を混合し混合物を得た。転動造粒機を用いて、3.5mmのアランダ担体35.1部に20重量%グリセリン水溶液2.8部を振りかけながら、上記混合物を被覆し、これを炉の温度を室温より毎時約70℃で昇温させながら、390℃で2.5時間焼成し本発明の被覆触媒を得た。また、この触媒の摩損度は、0.1wt%以下であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果は、反応浴温度が230℃でアクロレイン転化率=99.4%、アクリル酸選択率=98.4%、アクリル酸収率=97.8%であった。

10

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA13A BC01A
 BC03B BC09A BC10A BC10B
 BC12A BC13A BC19A BC22A
 BC23A BC26A BC26B BC27A
 BC31A BC31B BC35A BC41A
 BC43A BC50A BC54A BC54B
 BC55A BC55B BC58A BC59A
 BC59B BC60A BC60B BC62A
 BC66A BC66B BC67A CB17
 FB06
 4H006 AC46 BA05 BA06 BA07 BA08
 BA10 BA11 BA12 BA13 BA14
 BA19 BA20 BA55 BA56 BA81
 BE30 BS10
 4H039 CA65 CC30

THIS PAGE BLANK (USPTO)